





**AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION**

**Patent number:** JP5230364  
**Publication date:** 1993-09-07  
**Inventor:** AREKUSANDAA BUARON; ROTARU MEMUPERU;  
GEERUHARUTO AUHOTAA; HORUSUTO ZAIBERUTO  
**Applicant:** BASF AG  
**Classification:**  
- **International:** C08L75/04; C09J175/04  
- **european:** C08G18/08B; C08G18/08B6C; C08G18/08D2;  
C08G18/65C2; C09J175/04  
**Application number:** JP19920290616 19921029  
**Priority number(s):** DE19914137660 19911115

**Also published as:**

 EP0542073 (A)  
 US5308914 (A)  
 DE4137660 (A)  
 EP0542073 (B)

Abstract not available for JP5230364

Abstract of corresponding document: **US5308914**

Aqueous dispersions containing a polyurethane and from 5 to 60% by weight, based on the polyurethane of an adhesion-improving polymer, the polyurethane consisting essentially of (a) organic diisocyanates, (b) dihydroxy compounds which have a molecular weight of from more than 500 to 5,000 g/mol and contain no ionic groups or groups convertible into ionic groups, (c) compounds having one or two functional groups reactive toward isocyanate and at least one ionic group or group convertible into an ionic group and (d) compounds having at last 3 isocyanate groups or at least 3 functional groups reactive toward isocyanate, (e) optionally compounds which differ from (c) and have two functional groups reactive toward isocyanate and a molecular weight of from 60 to 500 g/mol, the compounds (d) being used in amounts such that the functionality F of all components is from 2.01 to 2.5, and the polyurethane or a prepolymer thereof is prepared in a water-miscible solvent boiling below 100 DEG C. and, after addition of the adhesion-improving polymer, is dispersed in water.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230364

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 75/04            | N G F | 8620-4 J |     |        |
| C 0 9 J 175/04           | J F H | 8620-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 13 頁)

|             |                     |         |  |
|-------------|---------------------|---------|--|
| (21)出願番号    | 特願平4-290616         | (71)出願人 | 590001212<br>ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ<br>フト<br>ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー<br>フェン カールーボッシュューストラーセ<br>38 |
| (22)出願日     | 平成4年(1992)10月29日    | (72)発明者 | アレクサンダー、ヴァロン<br>ドイツ連邦共和国、6733、ハスロッホ、ラ<br>イファイゼンシュトラーセ、13アー                                 |
| (31)優先権主張番号 | P 4 1 3 7 6 6 0 . 9 | (72)発明者 | ロタル、メモベル<br>ドイツ連邦共和国、6835、ブリュール、シ<br>ュブラウラヘ、12ペー   |
| (32)優先日     | 1991年11月15日         | (74)代理人 | 弁理士 田代 蒸治  |
| (33)優先権主張国  | ドイツ(DE)             |         | 最終頁に続く   |

(54)【発明の名称】 ポリウレタン水性分散液

(57)【要約】 (修正有)

【目的】良好な接着特性を有し、形成される接着剤コーティングが改善された耐熱性を示す水性分散液の提供。

【構成】(a)有機ジイソシアネート、(b)500～5000g/モルの分子量を有し、イオン性基を含有しないジヒドロキシル化合物、(c)1～2のイソシアネ

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基の全モル数

F =

ート反応性官能基と、少くとも1のイオン性基を有する化合物、(d)少くとも3のイソシアネート基あるいは少くとも3のイソシアネート反応基を有する化合物、からなるポリウレタンと、このポリウレタンに対して5～60重量%の接着性改善ポリマーとを含有する水性分散液であって、上記化合物(d)が、以下の式

全構成成分モル数

で決定される全構成成分の官能性Fが2.01から2.5となる量で使用され、ポリウレタンもしくはそのプレポリマーが、100℃より低い温度で沸騰する水混和性溶

媒中で製造され、接着性改善ポリマーの添加後に水中に分散され、プレポリマーの場合にはさらに反応させてポリウレタンになされる水性分散液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 有機ジイソシアネート、(b) 500 g/モルから 5000 g/モルの範囲の分子量を有し、イオン基もしくはイオン基に転化し得る基を含有しないジヒドロキシル化合物、(c) 1 個もしくは 2 個のイソシアネート反応性官能基と、少くとも 1 個のイオン基もしくはイオン基に転化し得る基を有する化合物、

(d) 少くとも 3 個のイソシアネート基あるいは少くとも

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基の全モル数

$F =$

全構成成分モル数

で決定される全構成成分の官能性  $F$  が 2.01 から 2.5 となるような量で使用され、ポリウレタンもしくはそのプレポリマーが、100℃より低い温度で沸騰する水混和性溶媒中で製造され、接着性改善ポリマーの添加後に水中に分散され、プレポリマーの場合にはこれに次いでさらに反応させてポリウレタンになされることを特徴とする水性分散液。

【請求項 2】 請求項 (1) による分散液を使用して得られる接着剤コーティング。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明はポリウレタンと接着性改善ポリマーを含有する水性分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 独国特許出願 4024567 号明細書および西独特許出願公開 3903538 号公報から、ポリウレタンと接着性を改善するための他のポリマー、例えばフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を含有する、乳化剤を含まない接着剤としての分散液は公知である。上記公報に記載されている方法によれば、ポリウレタンは水混和性の低沸点溶媒中で製造され、次いで接着性改善ポリマーが添加され、次いでこの混合物が水中に分散される。

【0003】 このようにして安定な水性分散液が得られ、これに添加された接着性改善ポリマーは分散液粒子

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基の全モル数

$F =$

全構成成分モル数

で決定される全構成成分の官能性  $F$  が 2.01 から 2.5 となるような量で使用され、ポリウレタンもしくはそのプレポリマーが、100℃より低い温度で沸騰する水混和性溶媒中で製造され、接着性改善ポリマーの添加後に水中に分散され、プレポリマーの場合にはこれに次いでさらに反応させてポリウレタンになされることを特徴とする水性分散液により達成されることが本発明者らにより見出された。

【0007】

も 3 個のイソシアネート反応基を有する化合物、(e) 場合によりさらに、2 個のイソシアネート反応性官能基、および 60 g/モルから 500 g/モルの分子量を有する (c) とは異なる化合物から構成されるポリウレタンと、このポリウレタンに対して 5 から 60 重量%の接着性改善ポリマーとを含有する水性分散液であって、上記化合物 (d) が、以下の式

【数 1】

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基の全モル数

内に存在し、安定なポリウレタン層により包囲されているものと考えられ、この分散液を接着剤として使用する場合、良好な当初接着性を示す。しかしながらこれにより形成される接着剤コーティングは、耐熱性において不満足な欠点を有する。

【0004】 そこで本発明の目的は、良好な接着特性を有し、しかも形成される接着剤コーティングが改善された耐熱性を示すべき水性分散液を提供することである。

【0005】

【発明の要約】 しかるに上述の目的は、(a) 有機ジイソシアネート、(b) 500 g/モルから 5000 g/モルの範囲の分子量を有し、イオン基もしくはイオン基に転化し得る基を含有しないジヒドロキシル化合物、

(c) 1 個もしくは 2 個のイソシアネート反応性官能基と、少くとも 1 個のイオン基もしくはイオン基に転化し得る基を有する化合物、(d) 少くとも 3 個のイソシアネート基あるいは少くとも 3 個のイソシアネート反応基を有する化合物、(e) 場合によりさらに、2 個のイソシアネート反応性官能基、および 60 g/モルから 500 g/モルの分子量を有する (c) とは異なる化合物から構成されるポリウレタンと、このポリウレタンに対して 5 から 60 重量%の接着性改善ポリマーとを含有する水性分散液であって、上記化合物 (d) が、以下の式

【0006】

【数 2】

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基の全モル数

【発明の構成】 本発明による乳化剤を含まない分散液は、ポリウレタンと、これに対して 5 から 60 重量%、ことに 10 から 30 重量%の接着性改善ポリマーとを含有する。ポリウレタンは構成成分 (a) から (e) を含有するが、もっぱらこれら構成成分から構成されるのが好ましい。イソシアネート反応性官能基としては、ヒドロキシル基、1 級もしくは 2 級アミノ基が挙げられる。

【0008】 ジイソシアネート (a) としては脂肪族、脂環式および芳香族ジイソシアネートが適当である。好

ましいのは一般式  $X(NCO)_2$  で表わされ、 $X$  が炭素原子数 4 から 12 の脂肪族、炭素原子数 6 から 15 の脂環式、あるいは炭素原子数 6 から 15 の芳香族炭化水素残基を意味するジイソシアネートである。

【0009】適当な脂肪族、脂環式、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば 1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネート、2, 2, 4-および 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2, 4-および 2, 6-トルイレンジイソシアネートが挙げられる。

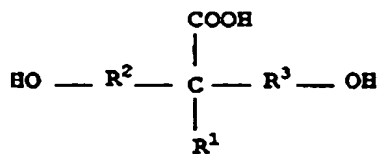
【0010】またこれらジイソシアネートの混合物も使用され得る。ことにモル割合が 1:4 から 5:1 の脂肪族ないし脂環式ジイソシアネートと、芳香族ジイソシアネートの混合物が好ましいことが実証されている。ジイソシアネートのほかに、分子量制御の目的から少量のモノイソシアネートが使用され得る。

【0011】分子量 500 から 5000 のジヒドロキシル化合物 (b) としては、2 個のヒドロキシル基を有する、公知のポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリラクトン、ポリアセテート、ポリカーボネート、ポリエステルアミドが挙げられる。好ましいのは分子量 750 から 3000 のこれらジヒドロキシル化合物である。これらの混合物も当然使用可能である。

【0012】構成成分 (c) として適当であるのは、例えば脂肪族、脂環式あるいは芳香族のモノもしくはジヒドロキシカルボン酸であって、ことに米国特許 3412054 号明細書に記載されているような炭素原子数 3 から 10 のジヒドロキシカルボン酸が好ましい。ことに好ましいのは、次式

【0013】

【化 1】



で表わされ、 $R^1$  が水素あるいは炭素原子数 1 から 4 のアルキルを、 $R^2$ 、 $R^3$  が  $C_1 - C_4$  アルキレンを意味する場合のジヒドロキシカルボン酸、例えば 2, 2-ジメチルプロピオン酸である。

【0014】さらに 1 個もしくは 2 個のヒドロキシル基もしくはアミノ基を有するアンモニウム塩あるいはアミノカルボン酸も有利に使用され得る。例えばリジン、 $\beta$ -アラニン、 $N$ -(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、西独特許出願公開 2034479 号公報に示されているような、脂肪族 1 級ジアミンと  $\alpha$ -オ

レフィン系カルボン酸の付加物、例えばエチレンジアミンとアクリル酸の付加物である。

【0015】構成成分 (c) はイオン基もしくはイオン基に転化し得る基を有し、これによりポリウレタンの水中における分散性が保証される。この量割合はイソシアネート基 1 モルに対して、一般的に 0.03 から 0.5 グラム当量、ことに 0.05 から 0.4 グラム当量である。

【0016】潜在的陰イオン基、例えばカルボン酸基、スルホン酸基を陰イオン基に転化するには、無機および/あるいは有機塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、1 級、2 級、ことに 3 級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルアミノパロパノールが使用される。

【0017】潜在的陽イオン基を例えば 3 級アミノ基に対応する陽イオン基、例えばアンモニウム基に転化するには、中性化剤として無機もしくは有機の酸、例えば塩酸、醋酸、フマル酸、ホスホン酸、乳酸、酒石酸、オキサル酸、燐酸、あるいは 4 級化剤として塩化メチル、沃化メチル、硫化ジメチル、塩化ベンジル、クロロ醋酸エチルエステル、ブロムアセトアミドが適当である。さらに適当な中性化剤、4 級化剤は、例えば米国特許 3479310 号明細書 6 欄に記載されている。

【0018】場合により例えば 500 から 10000 g/モル、ことに 1000 から 5000 g/モルの分子量を有する 1 価ポリエーテルアルコールのような非イオン性乳化剤も共に使用され得る。しかしながら非イオン性乳化剤の使用は、化合物 (c) が含有されているため、一般的には不必要である。

【0019】化合物 (d) としては、少くとも 3 個、あるいは好ましくは 3 個のイソシアネート基もしくはイソシアネートと反応性の基を有する化合物が適当である。例えばトリメチロールプロパン、グリセリンのようなトリオール、あるいはまたエーテル基、エステル基を有するトリヒドロキシル化合物、トリアミン化合物、例えばジエタノールアミン、あるいはピウレット、イソシアヌレートのようなトリイソシアネート化合物、例えばイソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネートなどである。化合物 (d) の分子量は、一般的に 60 から 500 g/モルであり、イソシアネート反応性官能基 3 個を有するものが好ましい。

【0020】構成成分 (e) は 2 個のヒドロキシル基、または 2 個のアミノ基、あるいは 1 個のヒドロキシル基とアミノ基を持っている化合物であって、例えばプロパンジオール (1, 3)、ブタンジオール (1, 4) のようなジヒドロ化合物、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン (イソホロンジアミン)、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2, 4-ジア

ミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノプロパン、ヒドラジンのようなジアミン、エタノールアミン、イソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、アミノエトキシエタノールのようなアミノアルコールが挙げられる。

【0021】構成成分(a)から(e)は、イソシアネートの1グラム当量に対して、イソシアネート反応性のヒドロキシル基ないしアミノ基の合計が0.9から1.1グラム当量、ことに0.95から1.05グラム当量となるように選定される。イソシアネート反応性官能基の

$F =$

構成成分全体のモル数

で決定される官能性Fが、一般的に2.01から2.5、好ましくは2.01から2.20、ことに2.01から2.10となるように選定される。式の分母はポリウレタンの構成に関与し、1個もしくは複数個のイソシアネート基ないしこれと反応性の官能基を有する構成成分、すなわち(a)、(b)、(c)、(d)あるいはこれに(e)を加えた構成成分の合計モル数である。従って2官能性化合物が使用された場合、Fは2である。

【0025】ポリウレタンを製造するため、(a)から(e)の構成成分は、水に混和し得る低沸点有機溶媒中において、公知の態様、例えば西独特許出願公開3437918号公報に示されるようにして、反応せしめられる。溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、ことにアセトンが好ましい。反応温度は50から100℃である。ジイソシアネートの反応を促進するため、一般に公知の触媒、例えば亜鉛(II)オクトエート、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)-オクタンが使用され得る。

【0026】実質的にはイソシアネート基を含まない生成ポリウレタンは、接着性改善ポリマーを添加してから、水中に分散せしめられ、有機溶媒は蒸留により任意の量、一般的には完全に除去される。

【0027】ポリウレタンを製造するため、また水に混和し得る低沸点有機溶媒中においてまずポリウレタンプレポリマーを形成してもよい。このためには少なくとも構成成分(a)、(b)および(c)の一部分を反応させる。接着性改善ポリマーの添加後、未だイソシアネート基を含有するプレポリマーを水中に分散させてから、さらに他の構成成分と反応させてポリウレタン水性分散液を得る。次いで上述したように、有機溶媒を除去する。

【0028】接着性改善ポリマーとしては、多くの重縮合物、ラジカル重合重合体、重付加物を使用し得る。

【0029】好ましい接着性改善ポリマーとしては、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂であって、ことに500から2000の分子量(重量平均分子量Mw)を有し、80から130℃の軟化点(DIN53736に

個数は、イソシアネート基のそれにほぼ対応するのが好ましい。

【0022】構成成分(e)は不必要であるか、あるいは使用するにしても極めて少量であって、イソシアネート基1モルに対して0.4グラム当量以下でよい。連鎖延長剤は構成成分(d)によっても影響され得るからである。

【0023】構成成分(d)の量割合は、以下の式

【0024】

【数3】

イソシアネート基およびイソシアネート反応性官能基全体のモル数

より測定)を示すものが挙げられる。フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂として、フェノールもしくはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル置換フェノールとホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラックがことに好ましい。この場合、ホルムアルデヒド1モルに対し、フェノールを1.05から1.3モルの割合で反応させるのが有利である。

【0030】またエポキシ樹脂、ことにエピクロロヒドリンのようなエポキシドとビスフェノールAを反応させて得られる生成物、特に500から5000の分子量(重量平均Mw)と、80から130℃の軟化点を有するものが適当である。

【0031】接着性改善ポリマーとしては、さらにポリビニルアセテート、ポリビニルクロライド、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリウレタン、ことに塩基を持たないポリウレタン、フェナクリレートも挙げられる。

【0032】ポリビニルアセテートとしては、ビニルアセテートの単独重合体が好ましいが、10重量%までのモノマー、例えばビニルラウレート、ビニルステアレート、ことに(メタ)アクリル酸、フマル酸あるいはマレイン酸と、メタノール、n-ブタノール、あるいは2-エチルヘキサノールのようなC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルカノールとのエステルを使用して得られる共重合体も使用可能である。この種のポリマーは一般にDIN53726によりシクロヘキサノン中、25℃で測定して、45から60のK値を有する。

【0033】ポリビニルクロライドとしては、一般にビニルクロライド単独重合体が好ましいが、モノマーとして10重量%までのエチレンもしくはビニルアセテートを使用して得られる共重合体も使用可能である。この種のポリマーは45から55のK値(25℃、シクロヘキサノン、DIN53726)を有する。

【0034】ポリメタクリレートとしては、当業者に周知のメタクリレートの単独重合体あるいは10重量%ま

20

30

40

50

でのビニルアセテート、 $C_1-C_8$  アルカノールのアクリル酸エステルあるいは $C_2-C_8$  アルカノールのメタクリル酸エステルをモノマーとする共重合体を使用される。これらのDIN53755により(230℃、3.8kg)測定されるメルトフローインデックスMFIは0.1から3.0である。その製造は一般的にエチレン性不飽和モノマーをそのまま、溶液あるいは乳濁液として30から150℃でラジカル重合し、乾燥することにより行なわれる。このようなポリマーは一般的に周知であり、例えばハウベン/ワイルの「メトーデン、デル、オルガニッシェン、ヘミー」E20巻、(1987年)1115-1125頁、1041-1062頁、1141-1174頁に記載されている。

【0035】適当なポリアミドはDIN53727により $H_2SO_4$ 中、25℃で測定して65から80のK値を有するものである。7から13の環員を有する、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -カプリルラクタム、 $\omega$ -ラウリンラクタムから誘導される慣用のポリマー、例えばポリカプロラクタム(PA6)ならびにジカルボン酸とジアミンの反応により得られるポリアミドが好ましい。その例としてポリヘキサメチレンアジピンアミド(PA66)、ポリヘキサメチレンセバチンアミド(PA610)、ポリヘキサメチレンジデカンアミド(PA612)などが挙げられる。適当なジカルボン酸としては、例えば炭素原子数4から12、ことに6から10のアルカンジカルボン酸ならびにフタル酸、テレフタル酸、これら酸の混合物が使用される。ジアミンとしては、炭素原子数4から12、ことに4から8のアルカンジアミン、さらにはm-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、これらの水素添加誘導体、ビス-(4-アミノフェニル)-メタン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-メタン、ビス-(4-アミノフェニル)-プロパン、2,2-あるいはこれらの混合物が挙げられる。溶解性が良好という見地からすれば30から40重量%のアジピン酸、15から20重量%のヘキサメチレンジアミン、30から35重量%、15から20重量%の $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸から得られるコポリアミドが有利である。これら公知ポリマーの製造法は当業者には周知のものであり、また例えば「ヘミーレキシコン」8版におけるレンプの論稿2861、3058および3267頁、およびヨーロッパ特許出願公開129195号、129196号公報に記載されている。

【0036】ポリエーテルジオールそれ自体は、例えば「クンストシュトフ、ハンドブーフ」7巻(1983年)42から54頁により公知である。例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラヒドロフランあるいは2個の末端ヒドロキシル基を有するこれらの共重合体であり、これらは公知の状態で、例えば1963年ニューヨークで刊行された「ハイポリマーズ」13巻、1部におけるN. G. ゲイロードの論

稿に記載されているように陰イオン付加重合により得られる。反応高度性を高めるためエチレンオキサイドでグラフトされた、ポリエーテルオールは、余り重要ではない。ポリエーテルジオールは、DIN53726によりDMF中、25℃で測定した25から60のK値に相当する300から3000の分子量を有する。分子量は800から2200がさらに好ましい。

【0037】ポリエステルとしては、モノマーを含有しない不飽和ポリエステル樹脂が好ましい。これは多価の、ことに2価のカルボン酸あるいはエステル化可能のその誘導体、ことに無水物を、多価の、ことに2価のアルコールでエステル化し、場合によりさらに1価カルボン酸と1価アルコールを追加的に反応させることにより得られる。その出発材料としては、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イソフタル酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール-1,4、ネオペンチルグリコールが使用される。本発明において、ビスフェノールA、エピクロロヒドリン/ビスフェノールA縮合物とメタクリル酸との共縮合により得られる樹脂も使用され得る。なおこれに関連して、モノマーを含有しないということは、このいわゆるUP樹脂は、架橋に適するスチレンのようなモノマーに溶解しないことを意味する。目的生成物は一般的に150℃において1000から6000mPas、ことに2000から4000mPasの粘度を有する。

【0038】ポリエステルジオールとしては、アジピン酸もしくはイソフタル酸のようなジカルボン酸と、ブタンジオール-1,4、ヘキサジオール-1,6、ネオペンチルグリコールのようなジオールとの反応により得られる、2個の末端OH基を有する縮合生成物が適当である。使用され得るポリエステルジオールの分子量範囲は、一般的に300から5000であるが、DIN53726によりDMF中25℃で測定したK値30から55に対応する分子量800から2500が好ましい。このポリマーおよびその製造方法は、「クンストシュトフ、ハンドブーフ」7巻(1983)54から62頁および西独特許1268842号明細書から公知である。

【0039】さらに塩基を含有しないポリウレタンとしては、ポリエーテルジオールもしくはポリエステルジオール、イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートジフェニルメタンおよび場合により2ないし3官能性連鎖延長剤から、慣用的方法(例えば「クンストシュトフ、ハンドブーフ」7巻(1966)参照)により製造される公知の重縮合物が適当である。低分子量縮合物(DIN53726によりDMF中25℃で測定したK値が25から60)を使用するのが有利である。

【0040】最後にフェナクリレートとしては、アクリ

ル酸もしくはメタクリル酸でエステル化されたビスフェノールAグリシドエーテルとテレフタル酸との付加反応により得られるものが適当であり、またエポキシ化ノボラックを主体とするフェナクリレートも同様に使用され得る。このポリマーのK値は、一般的に30から50（DIN53276によりシクロヘキサン中25℃で測定）である。

【0041】上述した各種の接着性改善ポリマーは、水中に分散せしめられる前に、水混和性の低沸点溶媒中に在るポリウレタンないしそのプレポリマーに添加される。これは原則的に任意の時点でポリウレタン構成材料の反応混合物に添加される。しかしながら、プレポリマーの形成がすでに進行し、プレポリマー中のNCO含有分が5重量%より少ない段階において添加混合するのが特に有利である。ことにノボラックのようなイソシアネートに対して高反応性の基を有する樹脂の場合には、ポリウレタン中のNCO含有分が0重量%に近くなった時点で添加される。接着性改善ポリマー用溶媒としては、水（例えばフェノール/ホルムアルデヒド樹脂の場合）のほかに、水と混和し得る低沸点有機溶媒が適当である。

【0042】これら混合物の水中への分散、場合によりポリウレタンプレポリマーのポリマーへの後反応および場合によりさらに有機溶媒の蒸留除去によって得られる本発明分散液は10から70重量%、ことに20から50重量%の固体分を有する。本発明分散液は、種々の基体、例えば木材、合成樹脂、ガラス、金属から成る基体を接着するための接触接着剤としてそのまま使用される。特別の性能をもたらすため、分散液に可塑剤、膜成形助剤、充填剤などの添加剤を添加することができる。接着剤層は接着されるべき両基体表面に形成するのが好ましい。

【0043】本発明分散液は、良好な接着性、ことに良好な当初接着性を示し、これにより形成される接着剤層は高耐熱性を示す。

【0044】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明し、対比例によりその有利な効果を実証するが、ここに使用される符号は以下の意味を有する。

【0045】ADS=アジピン酸、B14=1, 4-ブタンジオール、TDI=トルイレンジイソシアネート、HDI=ヘキサメチレンジイソシアネート、IPDI=イソホロンジイソシアネート、PUD=アクリル酸およびエチレンジアミンから得られるマイクル付加物のNa塩、DBTL=ジブチル錫ジラウレート、DMPA=ジメチロールプロピオン酸、TMP=トリメチロールプロパン。

【0046】対比例1

アジピン酸とブタンジオールから製造された無水ポリエステルジオール、DMPA、1, 4-ジヒドロキシブタン、アセトン(I)および触媒から成る混合物に、60℃においてIPDIおよびHDIを添加し、70℃で2時間反応させた後、アセトン(II)を添加した反応混合物は0.60重量%の固体含有分を示した。40%のPUD水溶液を50℃で添加して連鎖延長した。5分後、アセトン(III)およびフェノール/ホルムアルデヒド縮合物から得られた樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌した。次いで水に分散させ、アセトンを蒸留除去した。

【0047】生成微細粒分散液は41重量%の固体含有分を示し、全構成成分の官能性は2であった。

【0048】

【表1】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリエステルジオール (OH数45.0)  | 162        | 403     |
| DMPA  | 28         | 3.8     |
| 1,4-ジヒドロキシブタン   | 323        | 29.1    |
| IPDI  | 289        | 64.3    |
| BDI   | 289        | 48.6    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
|   |            |         |
| アセトン (II)   |            | 533     |
| PUD (40%溶液)   | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物<br>( $\overline{M}_w$ 約600-1200、軟化点* 90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| 脱イオン水   |            | 1200    |

\* DIN 53736により測定

#### 【0049】対比例2

無水ポリテトラヒドロフラン、DMPA、1,4-ジヒドロキシブタン、アセトン (I) および触媒から成る混合物に、TDIを添加し、65℃における反応後、BDIを添加してさらに90分間反応を継続した。アセトン (II) を添加した反応混合物は0.46%のNCO含有分を示した。40%のPUD水溶液により50℃で連鎖延長させ、5分後、アセトン (III) およびフェノール/ホルムアルデヒド縮合物から得られた樹脂溶液を

20 ール/ホルムアルデヒド縮合物から得られた樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌してから水中に分散させ、アセトンを蒸留除去した。

【0050】生成微細粉分散液は41%の固体含有分を示し、共重合体全構成成分の官能性は2であった。

【0051】

【表2】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリテトラヒドロフラン<br>(OH数55.9)                                      | 179        | 359     |
| DMPA  | 28         | 3.8     |
| 1,4-ジヒドロキシブタン   | 536        | 48.3    |
| TDI   | 399        | 69.6    |
| BDI   | 405        | 68.2    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
|   |            |         |
| アセトン (II)   |            | 533     |
| PUD (40%溶液)   | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物<br>( $\overline{M}_w$ 約600-1200、軟化点90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| 脱イオン水   |            | 1200    |

#### 【0052】対比例3

アジピン酸およびブタンジオールから得られる無水ポリエステルオール、DMPA、ブタンジオール-1,4、アセトン (I) および触媒から成る混合物に、60℃においてTDIを添加し、65℃で1時間反応させた後、

BDIを添加してさらに2時間70℃で反応を継続した。アセトン (II) を添加した反応混合物は0.56%のNCO含有分を示した。50℃で40%のPUD水溶液で連鎖延長させ、5分後、アセトン (III) およびフェノール/ホルムアルデヒド縮合物から得られた樹脂



脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌してから水中に分散させ、アセトンを蒸留除去した。

【0053】生成微細粉分散液は41%の固体含有分を

示し、共重合体全構成成分の官能性は2であった。

【0054】

【表3】

|  | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|--|------------|---------|
| ポリエステルジオール (OH数45.0)                           | 194        | 481     |
| DMPA   | 28         | 3.8     |
| ブタンジオール-1, 4                                   | 59         | 5.2     |
| TDI  | 170        | 29.6    |
| HDI  | 172        | 29.0    |
| DBTL   |            | 0.1     |
| アセトン (I)                                       |            | 133     |
| アセトン (II)                                      |            | 533     |
| PUD (40%溶液)                                    | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物<br>(Mw 約600-1200、軟化点90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)                                     |            | 240     |
| 脱イオン水  |            | 1200    |

【0055】対比例4

アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから得られる無水ポリエステルオール、1, 4-ブタンジオール、アセトン (I) および触媒から成る混合物にTDIを添加し、65℃において1時間反応させ、次いでHDIを添加してさらに90分間反応を継続し、アセトン (II) を添加した反応混合物は0.75%のNCO含有分を示した。40%のPUD水溶液により50℃で連鎖延長さ

せ、5分後にアセトン (III) およびビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物から得られる樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌した。水に分散させ、アセトンを蒸留除去した。得られた共重合体の全構成成分の官能性は2であった。

【0056】

【表4】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリエステルジオールADS/B14<br>(OH数45.0)                          | 191        | 476     |
| 1, 4-ブタンジオール  | 72         | 6.5     |
| TDI   | 178        | 31.0    |
| HDI   | 178        | 30.0    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
| PUD (40%溶液)   | 94         | 16.4    |
| アセトン (II)   |            | 532     |
| Epikote 1007 (ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、<br>Mw 約1550-2000) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| 脱イオン水   |            | 1200    |

【0057】対比例5

アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから製造された無水ポリエステルオール、DMPA、アセトン (I) および触媒から成る混合物にTDIを添加し、65℃におい

て1時間反応させた後、HDIを添加してさらに90分間反応させた。アセトン (II) を添加した反応混合物は0.65%の固体含有分を示した。反応混合物を30℃に冷却し、Epikote 1007とアセトン (III)

I) から得られた樹脂溶液を添加し、トリエチルアミンで中和し、脱イオン水に分散させ、イソホロンジアミンで連鎖延長させ、アセトンを蒸留除去した。

【0058】この共重合の全構成成分の官能性は2であつ

た。

【0059】

【表5】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリエステルジオールADS/B14 (OH数45.0)                                   | 177        | 440     |
| 1, 4-ブタンジオール  | 53         | 4.8     |
| TDI   | 234        | 40.8    |
| HDI   | 234        | 39.4    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
| アセトン (II)   |            | 534     |
| Epikote 1007 (ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、 $\bar{M}_w$ 約1550-2000) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| イソホロンジアミン   | 85         | 14.5    |
| 脱イオン水   |            | 1200    |

#### 【0060】実施例1

アジピン酸とブタンジオールから得られる無水ポリエステルオール、DMPA、1, 4-ジヒドロキシブタン、TMP、アセトン (I) および触媒から成る混合物に、60℃でIPDIとHDIを添加し、70℃で2時間反応させた後、アセトン (II) を添加した反応混合物は0.58%の固体含有分を示した。50℃において

40%のPUD水溶液を添加して連鎖延長させ、5分後にフェノール/ホルムアルデヒド縮合物とアセトン (III) から製造された樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌した後、水中に分散させ、アセトンを蒸留除去した。共重合体の全構成成分の官能性は2.03であった。

【0061】

【表6】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリエステルジオール (OH数45.0)                                  | 162        | 403     |
| DMPA  | 28         | 3.8     |
| 1, 4-ジヒドロキシブタン  | 275        | 24.8    |
| TMP   | 32         | 4.3     |
| IPDI  | 289        | 64.3    |
| HDI   | 289        | 48.6    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
| アセトン (II)   |            | 533     |
| PUD (40%溶液)   | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物 ( $\bar{M}_w$ 約600-1200、軟化点90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| 脱イオン水   |            | 1200    |

#### 【0062】実施例2

無水ポリテトラヒドロフラン、DMPA、1, 4-ジヒ

ドロキシブタン、TMP、アセトン (I) および触媒から成る混合物にTDIを添加し、65℃で1時間反応さ

せた後、HDIを添加し、さらに90分間反応を継続した。アセトンを添加した反応混合物は0.60%の固体含有分を示した。40%のPDU溶液を添加して連鎖延長させ、5分後、アセトン(III)とフェノール/ホルムアルデヒド縮合物から得られる樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌してから水中に分散させ、アセトン

を蒸留除去した。

【0063】生成微細粒分散液は41%の固体含有分を示し、この共重合体の全構成成分の官能性は2.01であった。

【0064】

【表7】

|  | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|--|------------|---------|
| ポリエステルジオール (OH数55.9)                           | 178        | 357     |
| DMPA   | 28         | 3.8     |
| 1,4-ジヒドロキシブタン                                  | 516        | 46.5    |
| TMP  | 18         | 2.4     |
| TDI  | 402        | 70.1    |
| HDI  | 408        | 68.7    |
| DBTL   |            | 0.1     |
| アセトン (I)                                       |            | 133     |
|  |            |         |
| アセトン (II)                                      |            | 533     |
| PUD (40%溶液)                                    | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物<br>(Mw 約600-1200、軟化点90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)                                     |            | 240     |
| 脱イオン水  |            | 1200    |

### 【0065】実施例3

アジピン酸とブタンジオールから得られる無水ポリエステルオール、DMPA、TMP、アセトン(I)および触媒から成る混合物に、60℃でTDIを添加し、65℃で1時間反応させた後、HDIを添加して70℃でさらに2時間反応を継続した。アセトン(II)を添加した反応混合物は0.56%のNCO含有分を示した。50℃で40%のPUD溶液により連鎖延長させ、5分

後、アセトン(III)とフェノール/ホルムアルデヒド縮合物から成る樹脂溶液を添加し、50℃で5分間攪拌してから水中に分散させ、アセトンを蒸留除去した。

【0066】生成微細粒分散液は41%の固体含有分を示し、この共重合体の全構成成分の官能性は2.06であった。

【0067】

【表8】

|  | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|--|------------|---------|
| ポリエステルジオール (OH数45.2)                                     | 194        | 481     |
| DMPA   | 28         | 3.8     |
| TMP  | 32         | 4.3     |
| TDI  | 172        | 29.7    |
| HDI  | 173        | 29.1    |
| DBTL   |            | 0.1     |
| アセトン (I)   |            | 133     |
|  |            |         |
| アセトン (II)  |            | 533     |
| PUD (40%溶液)  | 66         | 28.7    |
| フェノール/ホルムアルデヒド縮合物<br>( $\bar{M}_w$ 約600-1200、軟化点90-110℃) |            | 240     |
| アセトン (III)   |            | 240     |
| 脱イオン水  |            | 1200    |

## 【0068】実施例4

アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから得られる無水  
ポリエステルオール、TMP、アセトン (I) および触  
媒から成る混合物に、TDIを添加し、65℃で1時間  
反応させた後、HDIを添加してさらに90分間反応を  
継続した。アセトン (II) を添加した反応混合物は  
0.74%のNCO含有分を示した。50℃において4  
0%のPUD溶液により連鎖延長させ、5分後にアセト

ン (III) とビスフェノールAおよびエポクロロヒド  
リンの縮合物とを反応させて得られた樹脂溶液を添加し  
50℃で5分間攪拌してから、水中に分散させ、アセト  
ンを蒸留分離した。

【0069】共重合体全構成成分の官能性は2.07であ  
った。

【0070】

【表9】

|  | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|--|------------|---------|
| ポリエステルジオールADS/B14<br>(OH数45.0)                                   | 191        | 476     |
| TMP  | 48         | 6.4     |
| TDI  | 178        | 31.0    |
| HDI  | 178        | 30.0    |
| DBTL   |            | 0.1     |
| アセトン (I)   |            | 133     |
|  |            |         |
| PUD (40%溶液)  | 94         | 40.95   |
| アセトン (II)  |            | 532     |
| Epikote 1007 (ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、<br>$\bar{M}_w$ 約1550-2000) |            | 240     |
| アセトン (III)   |            | 240     |
| 脱イオン水  |            | 1200    |

## 【0071】実施例5

アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから得られた無水  
ポリエステルオール、TMP、DMPA、アセトン  
(I) および触媒から成る混合物に、TDIを添加し、  
65℃で1時間反応させた後、HDIを添加し、さらに  
90分間反応を継続した。アセトン (II) を添加した

反応混合物は0.60%の固体含有分を示した。反応混  
合物を30℃に冷却し、Epikote 1007とアセ  
トン (III) から得られる樹脂溶液を添加し、トリエ  
チルアミンで中和してから水中に分散させた。次いでイ  
ソホロンジアミンで連鎖延長させ、アセトンを蒸留除去  
した。共重合体全構成成分の官能性は2.04であった。

【0072】

【表10】

|   | モル量 (ミリモル) | 重量部 (g) |
|---|------------|---------|
| ポリエステルジオールADS/B14<br>(OH数44.4)                          | 175        | 441     |
| TMP   | 35         | 4.7     |
| DMPA  | 157        | 21.1    |
| TDI   | 232        | 40.4    |
| HDI   | 232        | 39.0    |
| DBTL  |            | 0.1     |
| アセトン (I)  |            | 133     |
| アセトン (II)   |            | 534     |
| トリエチルアミン  | 157        | 15.9    |
| Epikote 1007 (ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、<br>Mw 約1550-2000) |            | 240     |
| アセトン (III)  |            | 240     |
| 脱イオン水   |            | 1200    |
| イソホロンジアミン   | 85         | 14.5    |

20

【0073】製造された分散液の接着特性  
(室温における接触接着試験)

剪断強さ

分散液固体分に対して5重量%の発熱性珪酸で濃密化された分散液を、1mm鋸歯を有するドクタにより、150×50mm<sup>2</sup>の表面積を有するブナ材板体上に塗布し、室温で60分間乾燥させた。次いでこれら2枚の板体相互を接着し、室温において0.5N/mm<sup>2</sup>の圧力で30秒間押圧した。剪断強さはその後直ちに、また室温において7日放置した後に、それぞれ板体を長手方向

表

において引離すに必要な力(N/mm<sup>2</sup>)により決定した。

## 【0074】耐熱性

200×200mm<sup>2</sup>の表面積を有するハードボード板体とPVCシートを接着(室温における接触接着)した。180°の剥離角度でPVCシートに300gの力を賦課し、温度を30分ごとに10℃ずつ上げた。この各30分内の剥離長さをmmで表わす。

## 【0075】

【表11】

|       | 剪断強さ (N/mm <sup>2</sup> )<br>即時/7日後 | 耐熱性<br>(°C/mm)                                      |
|-------|-------------------------------------|---|
| 対比例 1 | 1.4/5.6                             | 70/4, 80/-*   |
| 対比例 2 | 0.8/2.3                             | 70/3, 80/-  |
| 対比例 3 | 1.3/2.4                             | 40/0, 50/-  |
| 実施例 1 | 1.5/4.9                             | 70/1, 80/1, 90/1,<br>100/5, 110/-                   |
| 実施例 2 | 1.1/2.1                             | 70/1, 80/1, 90/5,<br>100/-                          |
| 実施例 3 | 1.6/4.9                             | 40/0, 50/0, 60/1, 70/1,<br>80/2, 90/2, 100/8, 110/- |
| 実施例 4 | 1.1/3.5                             | 40/0, 50/0, 60/1, 70/1,<br>80/1, 90/1, 100/-        |

\* PVCシート完全剥離

【0076】(照射活性化後の接触接着試験)

剥離強さ

分散液を刷毛(約3cm, 細い剛毛)で30×130mm<sup>2</sup>の表面積を有するスチレン/ブタジエンゴム(SB

50

R I ゴム、D I N 1 6 9 0 9 によるショア A 硬さ 9 0 )  
上に均齊に塗布し、室温で 4 5 分間乾燥し、この接着剤  
膜を赤外線照射により約 5 秒間、8 0 ℃に加熱（照射活  
性化）した後、同様の 2 枚の試料相互を重ね合わせ、  
0 . 5 N / m m <sup>2</sup> の力で 1 0 秒間押圧した。その直後  
と、空調室（2 3 ℃、相対湿度 5 0 %）内保管 5 日後と  
にそれぞれ D I N 5 2 2 7 3 による剥離試験を行なっ  
た。

【0 0 7 7】耐熱性

上記剥離試験用に準備されたと同じ試料を 5 0 ℃に 1 時

間加熱した後、1 0 分毎に次第に 5、1 0、1 5、2  
0、2 5、3 0 N の力を賦課した。接着が保持されてい  
る場合、3 0 分後に温度を 6 0 ℃に上げ、同様に 1 0 分  
ごとに負荷を最大 3 0 N まで強めた。温度をさらに 1 0  
℃高めて接着が保持されているか否かを検査した。5 0  
mm 以上接着が剥離した場合の温度（℃）および負荷  
（N）を以下に示す。

【0 0 7 8】

【表 1 2】

|       | 剥離強さ<br>(N/mm) | 耐熱性<br>℃/N |
|-------|----------------|------------|
| 対比例 1 | 1. 5/2. 2      | 50/05      |
| 対比例 4 | 1. 9/2. 1      | 50/05      |
| 対比例 5 | 3. 6/1. 3      | 50/20      |
| 実施例 1 | 2. 2/3. 1      | 70/10      |
| 実施例 4 | 2. 3/2. 5      | 70/30      |
| 実施例 5 | 2. 7/4. 2      | 70/20      |

フロントページの続き

(72)発明者 ゲールハルト、アウホター  
ドイツ連邦共和国、6702、パート、デュル  
クハイム、パレイーレーモニアルーシュト  
ラーセ、10

(72)発明者 ホルスト、ザイベルト  
ドイツ連邦共和国、6701、フスゲンハイ  
ム、ボランダー、ヴェーク、7